

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-242667

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

F01N 3/28
B01D 53/94
F01N 3/08
F01N 3/24

(21)Application number : 2002-019832

(71)Applicant : OMG AG & CO KG

(22)Date of filing : 29.01.2002

(72)Inventor : PFEIFER MARCUS
VAN SETTEN BARRY
GIESHOFF JUERGEN DR
SPURK PAUL
LOX EGBERT DR
KREUZER THOMAS DR

(30)Priority

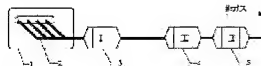
Priority number : 2001 10104160 Priority date : 30.01.2001 Priority country : DE

(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust emission control device for an internal combustion engine decreasing nitrogen oxides in exhaust gas.

SOLUTION: This exhaust emission control device for the internal combustion engine has a first catalyst unit producing ammonia from an equivalent exhaust gas component in a rich exhaust gas composition; and a second catalyst unit intermediately storing ammonia produced in the first catalyst unit in the rich exhaust gas composition, and conducting reduction-reaction of nitrogen oxides contained in the exhaust gas by using the intermediately stored ammonia as a reducing agent in lean exhaust gas composition; and a third catalyst unit



installed between two catalyst units and oxidizing the nitrogen oxides contained in the exhaust gas in the lean exhaust gas composition into nitrogen dioxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-242667

(P2002-242667A)

(43) 公開日 平成14年8月28日(2002.8.28)

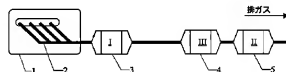
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
F 0 1 N 3/28	3 0 1	F 0 1 N 3/28	3 0 1 J 3 G 0 9 1 3 0 1 C 4 D 0 4 8 3 0 1 F
B 0 1 D 53/94		3/08	A
F 0 1 N 3/08		3/24	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-19832(P2002-19832)	(71) 出願人	501399500 オーエムゲー アクチエンゲゼルシャフト ウント コンパニー コマンディートゲ ゼルシャフト OMG AG & Co. KG ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ ッハー ショーセ 4
(22) 出願日	平成14年1月29日(2002.1.29)	(72) 発明者	マルクス プファイファー ドイツ連邦共和国 ゴーリンゲン ヴィッ トクラー シュトラッセ 154アー
(31) 優先権主張番号	1 0 1 0 4 1 6 0 . 8	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(32) 優先日	平成13年1月30日(2001.1.30)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 内燃機関用排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 排ガス中の窒素酸化物を減少する内燃機関用排ガス浄化装置を提供する。

【解決手段】 リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第2の触媒ユニットを有し、更に2つの触媒ユニットの間に配置された第3の触媒ユニットが、リーン排ガス組成の場合に、排ガスに含まれる窒素酸化物を二酸化窒素に酸化する装置である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第1の触媒ユニットの後方に接続された第2の触媒ユニットを有する内燃機関用排ガス浄化装置において、2つの触媒ユニットの間に接続された第3の触媒ユニットはリーン排ガス組成の場合に、排ガスに含まれる窒素酸化物を、第2の触媒ユニットに侵入する際にこの窒素酸化物の25～75体積%が二酸化窒素からなる程度に酸化することを特徴とする内燃機関用排ガス浄化装置。

【請求項2】 第1の触媒ユニットの前方に第4の触媒ユニットが備えられ、このユニットはリーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を中間貯蔵し、リッチ排ガス組成の場合に予め中間貯蔵した窒素酸化物を再び放出する請求項1記載の排ガス浄化装置。

【請求項3】 第1の触媒ユニットが排ガス浄化装置の1つの区画内に配置されており、この区画内で排ガス温度はリッチ排ガス組成下でアンモニアの形成を促進し、一方第3の触媒ユニットが排ガス浄化装置の1つの区画内に配置されており、この区画内で排ガス温度はリーン排ガス組成下で窒素酸化物の形成を促進する請求項1記載の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第1の触媒ユニットの後方に接続された第2の触媒ユニットを有する内燃機関用排ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料の消費を減少するために、近年リーン空気/燃料混合物で運転する自動車エンジンが開発された。いわゆるリーンエンジンである。燃料の完全な燃焼に必要であるより多くの酸素を含有する場合に、空気/燃料混合物はリーンと呼ばれる。反対の場合はリッチ空気/燃料混合物である。この状況を量的に把握するために、空気/燃料比または空気率、ラムダ(λ)が使用される。空気/燃料比は燃料1kg当たりどれだけ多くのkgの空気がエンジンに供給されるかを示す。理論量の燃焼に関しては通常のエンジン燃料の場合は空気/燃料比は14.7である。該当する空気率、 λ は理論量の条件に規格化された空気/燃料比であり、従って理論量

の組成の空気/燃料混合物に関しては1.0の値である。エンジンを出る排ガスの空気率は、エンジン中に所定の排ガス成分の漸増的な貯蔵工程が生じない場合は、エンジンに供給される空気/燃料混合物の空気率に等しい。

【0003】 リーンエンジンは標準的運転では1.3より大きい空気率に相当する空気/燃料比で運転する。排ガスの酸素含量はこのエンジンでは一般に3～15体積%である。加速運転およびフル稼働の場合は、必要な高い効率を使用できるように、リーンエンジンに理論量もしくはわずかにリッチな空気燃料混合物を供給する。

【0004】 リーンエンジンの排ガス浄化はかなりの問題を生じる、それというのも排ガスに含まれる窒素酸化物を、リーン運転において排ガス中の高い酸素含量のために化学的方法により減少することができないからである。排ガスに含まれる窒素酸化物はエンジンの運転状態に依存して一般に一酸化窒素60～95体積%からなる。残りは二酸化窒素および他の窒素酸化物から形成される。

【0005】 リーンエンジンでの排ガス問題を解決するために、窒素酸化物を選択的吸触還元剤の原理によりアンモニアおよびリーン排ガスに含まれる酸素を用いて、適当な触媒、いわゆるSCR触媒に接触して反応させ、酸素と水を生じることがすでに提案された。この触媒は、銅、鉄、白金、パラジウムおよび/またはロジウムの担体材料として、例えばゼオライト、二酸化珪素、酸化アルミニウムおよび/または酸化チタンを含有し、常にアンモニアの所定の貯蔵能力を有する。

【0006】 ドイツ特許公開第19820682号明細書により、内燃機関のリーン排ガス中の窒素酸化物の減少を改良するために、まず排ガスの二酸化窒素の含量を50体積%まで高めることが公知である。これは前記の引用文献により電気的ガスを放電での一酸化窒素の酸化により行われ、二酸化窒素を生じる。こうして処理された排ガスを、引き続き還元剤、有利にはアンモニアを供給してSCR触媒を通過する。適当なSCR触媒として、発電所脱窒素の分野の触媒および銅カチオンと交換したZSM-5ゼオライトが挙げられる。

【0007】 欧州特許公開第0773354号明細書により、SCR反応に必要なアンモニアを排ガス成分から自動車の乗車中に合成することが提案された。このために排ガスを三元触媒および引き続きSCR触媒を通過させ、エンジンを交互にリーン空気/燃料混合物およびリッチ空気/燃料混合物で運転する。リッチ空気/燃料混合物での運転段階中に三元触媒は排ガスに含まれる窒素酸化物からアンモニアを形成し、アンモニアはSCR触媒に中間貯蔵される。リーン空気/燃料混合物での運転段階中に排ガスに含まれる窒素酸化物はほとんど変化せずに三元触媒を通過し、SCR触媒から吸着したアンモニアにより窒素と水に還元する。

【0008】ドイツ特許公開第19820828号明細書には、排ガス流中に2つの触媒の前方に第3の触媒を導入し、この触媒がリッチ排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を中間貯蔵し、リッチ排ガス組成の場合に再び放出する、前記方法の他の構成が記載されている。リーン運転の際にリッチ運転より多くの量で生じる中間貯蔵された窒素酸化物を利用することにより、リッチ燃焼の実施のそれぞれの段階で相当する多くの量のアンモニアを生成し、中間貯蔵することができ、このアンモニアを引き続きこれに続くリーン運転段階で効果的な窒素酸化物の減少に使用する。これは全体として高いリーン運転成分の運転を可能にし、結果として相当する少ない燃料の消費を可能にする。

【0009】2つの提案はリーンエンジンから排出される窒素酸化物の変換を改良するが、将来の排ガス規準を満たすためには、更に窒素酸化物の変換を改良することが必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、リーンエンジンの排ガス中の窒素酸化物の変換の更なる改良を可能にする、排ガス浄化装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題は、リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第1の触媒ユニットの後方に接続された第2の触媒ユニットを有する、内燃機関用排ガス浄化装置により解決される。この排ガス浄化装置は、2つの触媒ユニットの間に接続された第3の触媒ユニットがリーン排ガス組成の場合に、排ガスに含まれる窒素酸化物を、第2の触媒ユニットに侵入する際にこの窒素酸化物の25〜75体積%が二酸化窒素からなる程度に酸化することを特徴とする。

【0012】すでに技術水準から知られているように、第1の触媒ユニットに関しては三元触媒を使用する。この触媒は触媒活性成分として一般に大きい表面積の担体酸化物、例えば酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタンおよび酸化ジルコンの上にきわめて微細に分配して析出されている白金族の貴金属（白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテチウム、オスミウム）の組み合わせを含有する。白金族金属は種々の組み合わせで使用する。例えば白金、パラジウムおよびロジウムを含有する三元金属触媒が知られている。バイメタル触媒は一般に白金/パラジウム、白金/ロジウムまたはパラジウム/ロジウムの組み合わせを含有する。白金族の単独の金属としてパラジウムのみを有する三元触媒も知られている。純粋な白金触媒または純

粋なロジウム触媒は三元触媒として適さない。更に三元触媒は常に酸素を貯蔵する成分を含有し、この成分はリーン排ガス条件下で酸素を貯蔵し、リッチ排ガス組成で再び放出する。このために通常は酸化セリウムおよび酸化プラセオジムが使用される。

【0013】リッチ排ガス条件下で、例えば以下の反応式(i)に相当して、三元触媒に接触して水素を一酸化窒素と反応させることにより、アンモニア(NH₃)が形成される。

【0014】

【化1】

$$5\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 2つのために必要な水素は、一部はエンジン中の燃焼工程により形成される。水素の他の供給源は触媒の酸化セリウム量である。周知のように酸化セリウムはリッチ排ガス条件下で水性ガスシフト反応（一酸化炭素と水が反応して水素と二酸化炭素を生じる反応）に触媒作用し、このようにして反応式(i)によりアンモニアを形成するための水素の発生に寄与する。アンモニアの形成は高い温度により促進する。300℃より高い、特に400℃より高い温度が役に立つ。

【0016】本発明の目的に適当な適当な三元触媒はドイツ特許公開第19714536号明細書、ドイツ特許公開第1972632号明細書および欧州特許公開第1046423号明細書に記載されている。

【0017】第2の触媒ユニットに関しては、アンモニアと排ガスに含まれる窒素酸化物および酸素とから窒素および水を生じる選択的反応に触媒作用することができる、いわゆるSCR触媒を使用する。例えば遷移金属、クロム、鉄、ニッケル、銅、セリウム、プラセオジム、テルビウムまたはこれらの混合物と交換したゼオライト触媒を基礎とする発電所の脱窒素から公知の触媒または固体の酸の系V₂O₅/WO₃/TiO₂を基礎とする触媒がこの目的のために適している。

【0018】反応式(i)によりリーン排ガス条件下で一酸化窒素から二酸化窒素を生じる酸化のためには、第3の触媒ユニットに有利には二酸化珪素で安定化した酸化アルミニウム上の純粋な白金触媒を使用する。

【0019】

【化2】

$$2\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
 による平衡は低い温度で（約200℃未満）右側に傾き、すなわちこの温度範囲で二酸化窒素の形成が熱力学的に促進する。温度が上昇すると一酸化窒素にとって有利な方向に熱力学的平衡が移動する。900℃より高い温度で二酸化窒素はほぼ完全に一酸化窒素に分解する。熱力学的に有利な条件にもかかわらず、二酸化窒素の形成は低い温度で動力学的条件のために少ない。従って温度が上昇すると式(i)による二酸化窒素の形成は際立った最大値を通過する。この最

大値の位置および高さは排ガス中の酸素濃度および酸化触媒の活性に依存する。リーンエンジンの排ガス中の通常の状態に関して、酸化触媒に接触した一酸化窒素から二酸化窒素への最適な反応は $200\sim400^{\circ}\text{C}$ の範囲である。酸化触媒の活性が高い場合は最大値は 200°C の近くであり、低い活性の酸化触媒の場合より高い値が達成される。その際二酸化窒素形成の最大値は高い温度の値に移動する。

【0021】本発明により形成される排ガス浄化装置を使用して窒素酸化物に関する明らかに改良された変換率を得ることができる。このための理由はおそらく付加的な酸化触媒による排ガス中の一酸化窒素と二酸化窒素の容積比の最適な調節である。

【0022】窒素酸化物変換率の改良は予測できないことであった、それというもので三元触媒は窒素酸化物の分量の相当する増加を予測できたからである。しかしながら一般的な三元触媒がリーン排ガス条件下で不十分な程度で一酸化窒素を二酸化窒素に酸化することが示された。更に三元触媒から形成されるアンモニアが、SCR触媒に貯蔵する前に酸化触媒を通過する際に酸化される不安が存在する。しかしながらこのことはこの場合には該当しない。リッチ運転でのリーンエンジンからの排ガス中の酸素含量は明らかに少なく、酸化触媒に接触したアンモニアの酸化が行われないか、または無視できる程度に行われるにすぎない。

【0023】第1の触媒ユニットが、排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度はリッチ排ガス組成下でアンモニアの形成を促進し、一方第3の触媒ユニットが排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度はリーン排ガス組成下で二酸化窒素の形成に最適である場合に、排ガス浄化の更なる改良を達成することができる。

【0024】すでに記載したように、第1の触媒ユニットが約 400°C より高い温度を有する場合に、アンモニアの形成が促進される。従って第1の触媒ユニットはできるだけエンジンの近くに配置すべきである。同時にリーン排ガス組成の場合にこの高い温度により三元触媒に接触した二酸化窒素の形成が更に抑制される、それというのも $350\sim400^{\circ}\text{C}$ より高い温度で一酸化窒素と二酸化窒素の熱力学的平衡が二酸化窒素から一酸化窒素と酸素への分解を促進するからである。相当して第3の触媒ユニットは排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度は、二酸化窒素の形成を促進するために、約 $450\sim400^{\circ}\text{C}$ より低い温度であるべきである。ここで記載した温度値は基準値であり、特に使用される触媒の活性およびエンジン排ガスの組成に依存する。このパラメータは、本発明による排ガス浄化装置を使用して達成すべき排ガス浄化を最適にするために、当業者により適合することができる。

【0025】

【実施例】本発明を図面に示された実施例により詳細に説明する。

【0026】図1は本発明による排ガス浄化装置の構成を示す。参照符号(1)は内燃機関を示し、(2)は排ガス導管を示す。排ガス浄化装置は3個の分離したコンバーターケーシング(3)、(4)および(5)からなり、この中に触媒ユニットI、IIおよびIIIが配置されている。触媒ユニットIは三元触媒から形成され、触媒ユニットIIは白金酸化触媒から形成され、触媒ユニットIIIはSCR触媒から形成される。触媒ユニットIは気密にエンジンの後方に配置される。これによりこの位置での排ガス温度が一般に 400°C より高いことが保証され、従ってリッチ運転でのアンモニアの形成が促進され、リーン運転での二酸化窒素形成が抑制される。触媒ユニットIIおよびIIIはエンジンから遠く離れて排ガス導管に挿入されている。有利にはこの2個の触媒ユニットは自動車との床の裏面の部分に取り付ける。触媒ユニットIと触媒ユニットIIおよびIIIの間の排ガス導管により排ガスは触媒ユニットIIおよびIIIに向かうその通路で冷却され、触媒ユニットIIでの温度が二酸化窒素形成の最適な範囲にあるように構成することができる。

【0027】図2は排ガス浄化装置の変更実施態様を示す。その際触媒ユニットIIおよびIIIは共通のコンバーターケーシング(6)に配置されている。

【0028】図3は本発明の排ガス浄化装置の他の変更実施態様を示す。この場合に触媒ユニットIの前方に第4の触媒ユニットIVが排ガス導管に挿入されている。触媒ユニットIVは窒素酸化物貯蔵触媒から形成され、リーン排ガスに含まれる窒素酸化物の大部分を中間貯蔵し、リッチ排ガス組成の場合に予め中間貯蔵した窒素酸化物を再び放出する。この種類の触媒は技術水準から公知である。

【0029】本発明の排ガス浄化装置の他の変更実施態様においては、触媒ユニットIIの後方に、場合によるアンモニアスリップを窒素と水に酸化するために、なお酸化触媒を排ガス導管に挿入することができる。

【0030】本発明の排ガス浄化装置に関する前記の構成が示すように、この装置での有効な排ガス浄化のために、種々の排ガス組成でのエンジンの運転段階が必要である。

【0031】エンジン運転の大部分の時間の間にエンジンにリーン空気/燃料混合物を供給する。この場合にその排ガスは1より大きい空気率を有する。この運転段階の間に排ガスに含まれる窒素酸化物が触媒ユニットIをほぼ変化せずに通過する。これに対して触媒ユニットIIの所でリーン排ガスに含まれる一酸化窒素が二酸化窒素に酸化され、その際排ガス浄化装置は、触媒ユニットIIIを出た後の一酸化窒素と二酸化窒素の容積比が $3:1\sim1:3$ 、有利には $2:1\sim1:2$ 、特に $1:1$

I であるように形成することができる。このような組成の排ガスは触媒ユニット I I I を出た後に触媒ユニット I I に達する。ここで排ガスに含まれる一酸化窒素および二酸化窒素からなる混合物が、この触媒ユニットに予め貯蔵されたアンモニアを燃焼して選択的還元反応により窒素と水に変換する。

【0032】 選択的還元に必要なアンモニアを生じるために、リッチ空気/燃料混合物（ $\lambda < 1$ ）でのエンジンの運転段階が必要である。この運転段階で三元触媒に接触してアンモニアが生じる。アンモニアは排ガス中の十分な酸素含量が不足しているために酸化触媒を損なわずに通過し、SCR 触媒により貯蔵される。

【0033】 効果的な排ガス浄化に必要なリーン排ガスでの運転段階とリッチ排ガスでの運転段階の交換サイクルは一般に自動車でのエンジンの標準的な運転の場合に自然に形成される。リッチ排ガス条件はコールドスター

トおよび加速段階の間に存在し、これに対してリーン排ガス条件は一定の速度での運転中に存在する。しかしながら 2 つの運転状態の間の必要な交換サイクルが、例えば長すぎる一定の運転によりもはや保証されない場合は、この場合に最適な排ガス浄化を保証するために、リッチ空気/燃料混合物での運転段階に接続することができる。

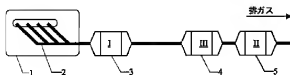
【図面の簡単な説明】

【図 1】 3 個の触媒ユニット I ~ I I I の分離したコンバーターケーシングを有する排ガス浄化装置の図である。

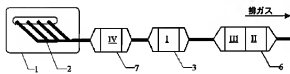
【図 2】 共通するケーシング内の触媒ユニット I I I および I I の配置を有する排ガス浄化装置の図である。

【図 3】 付加的な触媒ユニット I V を有する図 2 の排ガス浄化装置の図である。

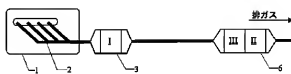
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷
F 0 1 N 3/24

識別記号

F I
F 0 1 N 3/24 E
B 0 1 D 53/36 I 0 1 A

テマコード' (参考)

(72) 発明者 バリー ファン ゼッテン
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ノル
トリング 32
(72) 発明者 ユルゲン ギースホフ
ドイツ連邦共和国 ビーバークミュント
アム ブルクヴェルクスライン 10
(72) 発明者 パウル シュブルク
ドイツ連邦共和国 パート ケーニヒ
アウサーハルプ 2

(72) 発明者 エグベルト ロックス
ドイツ連邦共和国 ハーナウ グライフェ
ンハーゲンシュトラッセ 12 ベー
(72) 発明者 トーマス クロイツァー
ドイツ連邦共和国 カルベン フィリップ
ーライスシュトラッセ 13

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AB01 AB03 AB04
 AB05 AB06 BA01 BA14 FB03
 FB10 FB12 GB01W GB04X
 GB05W GB06W GB07W GB10W
 HA08 HA09 HA12
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02
 BA07X BA23X BA27X BA30X
 BA31X BA33X CC32 CC44